



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01M 4/02, 4/38, 10/40, 10/44</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/33402</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月8日(08.06.00)</p>																	
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06688</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月30日(30.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/342889</td> <td>1998年12月2日(02.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/342890</td> <td>1998年12月2日(02.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/342891</td> <td>1998年12月2日(02.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/342892</td> <td>1998年12月2日(02.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/342903</td> <td>1998年12月2日(02.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/342904</td> <td>1998年12月2日(02.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</p> <p>井上 薫(INOUE, Kaoru)[JP/JP] 〒571-0048 大阪府門真市新橋町22-24-302 Osaka, (JP)</p> <p>芳澤浩司(YOSHIZAWA, Hiroshi)[JP/JP] 〒573-0151 大阪府枚方市藤阪北町22-5-506 Osaka, (JP)</p>	特願平10/342889	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342890	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342891	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342892	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342903	1998年12月2日(02.12.98)	JP	特願平10/342904	1998年12月2日(02.12.98)	JP	<p>越名 秀(KOSHINA, Hizuru)[JP/JP] 〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka, (JP)</p> <p>島村治成(SHIMAMURA, Harunari)[JP/JP] 〒573-1103 大阪府枚方市梅葉野田2-56-3 Osaka, (JP)</p> <p>新田芳明(NITTA, Yoshiaki)[JP/JP] 〒573-1122 大阪府枚方市西船橋1-53-6 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 岩橋文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/342889	1998年12月2日(02.12.98)	JP																	
特願平10/342890	1998年12月2日(02.12.98)	JP																	
特願平10/342891	1998年12月2日(02.12.98)	JP																	
特願平10/342892	1998年12月2日(02.12.98)	JP																	
特願平10/342903	1998年12月2日(02.12.98)	JP																	
特願平10/342904	1998年12月2日(02.12.98)	JP																	
<p>(54)Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND ITS CHARGING METHOD</p> <p>(54)発明の名称 非水電解質二次電池およびその充電方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A non-aqueous electrolyte secondary cell is characterized in that the negative plate is made chiefly of composite particles of which at least part of the core particles containing at least one kind among tin, silicon, and zinc as a constituent element are coated with a solid solution or an intermetallic compound consisting of the constituent element constituting the core particles and at least one element selected from the group consisting of Group 2 elements of the periodic table except the constituent element, transition elements, Group 12 elements, Group 13 elements, and Group 14 elements except carbon and in that the content of lithium in the core particles of the composite particles lies in the range from 50 element% to 90 element% of the theoretical limit of the lithium content. The secondary cell is further characterized in that it is charged with, first, a constant current and then with a low voltage after the voltage reaches a preset voltage, and the current density in charging is controlled. Therefore, the non-aqueous electrolyte secondary cell has a high energy density, and excellent cycle life characteristics.</p> <div data-bbox="933 1197 1404 1869"> </div>																			

## (57)要約

本発明は非水電解質二次電池に関するものであり、その負極に、主たる材料として、錫、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用し、かつ、該複合粒子の核粒子中のリチウム含有量が、その理論的なりチウム含有限界量の50元素%－90元素%であることを特徴とするものである。また、充電時においては、最初定電流で、後、設定電圧到達後は低電圧で充電するとともに、充電時の電流密度を制御することを特徴とする。上述の構成を採用することにより、高エネルギー密度でかつ、サイクル寿命特性に優れた非水電解質二次電池とその電池の充電方法を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	L1 リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MC マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	MK 共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CU コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CY キプロス	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CZ チェッコ	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
DE ドイツ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DK デンマーク	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池およびその充電方法

## 5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池およびその充電方法に関するものであり、特に、負極材料および非水電解質の改良により、充放電容量および充放電サイクル寿命などの電気化学特性が改善された高エネルギー密度の非水電解質二次電池（以下単に電池という）負極材料およびその充放電サイクルの向上に関するものである。

## 10

## 背景技術

近年、携帯情報端末、携帯電子機器等の移動体通信機器、携帯電子機器の主電源、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に利用されている非水電解質を使用したリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。

## 15

有機電解液を用い、炭素材料を負極活物質、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池は、水溶液系の二次電池に比べて電圧、エネルギー密度が高く、かつ低温特性が優れている。また、負極にリチウム金属を用いていないことからサイクル安定性、安全性にも優れており、急速に実用化されている。また、有機電解液を含有する高分子（ポリマー）ゲル状電解質を用いたリチウムポリマー電池も薄型・軽量の新電池系として開発されつつある。

## 20

負極材料として高容量であるリチウム金属を用いた場合は、充電時に負極にデンドライト状の析出がおこり、充放電を繰り返すことによりセパレータやポリマーゲル電解質を突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したリチウムは比表面積が大きいため反応活性度が高く、ポリマーゲル電解質の可塑剤（溶媒）と反応して不活性化し、充放電効率を低下させる。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが電池の充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、信頼

## 25

性が低く、サイクル寿命特性が悪いという問題があった。

現在、リチウム二次電池は負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用し実用化に至っている。通常、炭素負極には金属リチウムは析出しなため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、現在使用されている炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は $372\text{mAh/g}$ であり、 $\text{Li}$ 金属単体の理論容量の $10$ 分の $1$ 程度と少ない。

他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、スズ ( $\text{Sn}$ )、ケイ素 ( $\text{Si}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ ) のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 $\text{LiZn}$ であり、この組成範囲では金属リチウムは通常析出しなため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量はそれぞれ $993\text{mAh/g}$ 、 $4199\text{mAh/g}$ 、 $410\text{mAh/g}$ であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

また他の化合物負極材料として、特開平 $7-240201$ 号公報には遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、特開平 $9-63651$ 号公報には $4\text{B}$ 族元素及び $\text{P}$ 、 $\text{Sb}$ の少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が $\text{CaF}_2$ 型、 $\text{ZnS}$ 型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。

しかしながら、上記の高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い。その原因は負極材料の体積膨張と収縮による負極材料の破壊のためと推定される。

一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や $4\text{B}$ 族元素及び $\text{P}$ 、 $\text{Sb}$ の少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が $\text{CaF}_2$ 型、 $\text{ZnS}$ 型、 $\text{AlLiSi}$ 型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平 $7-240201$ 号公報、特開平 $9-63651$ 号公報に提案されている。

特開平 $7-240201$ 号公報に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物

負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。

- 5      また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例にLi-Pb合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる $Mg_2Sn$ においても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。このため充、放電特性に劣る。

- 10      また、これらの電池を充電する方法としては、リチウム二次電池を充電する際にはリチウム負極上にデンドライト状にリチウムが析出することを抑制するために、例えば特開平6-98473号公報に示されるように、パルス電流を加えて充電する方法が提案されている。また、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン
- 15      二次電池においても、炭素負極上にリチウムが析出することを防止するために、例えば特開平4-206479号公報に示されるように定電圧充電時の充電電流値を一定値以下に規制することが提案されている。

- 20      しかし、電池の充電方法によっても充放電サイクル寿命特性は異なる。これは、負極材料によっては、充電時の酸化還元電位および電気化学反応時の過電圧が異なるために、充電電流値もしくは充電電圧値が許容範囲を超えると、電極反応が不均一に進行したり、リチウム析出や皮膜形成、ガス発生などの副反応が起こるために充放電サイクル寿命特性が低下するからである。

本発明は上記した従来の電池の課題を解決しようとするものである。

## 25      発明の開示

本発明の電池の負極は、主たる材料として、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種

の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用することを特徴とする。

- また、本発明は上記複合粒子の核粒子中のリチウム含有量が、その構成元素であるスズ、ケイ素、亜鉛それぞれの理論的なリチウム含有限界量の40原子%～95原子%であることを特徴とする。または、本発明は複合粒子中のリチウム含有量が、その理論的なリチウム含有限界量の50原子%～90原子%であることを特徴とする。または、本発明は集電体を除く負極電極において、リチウムを電析させない範囲でリチウムを含有させた時の集電体を除く負極電極の体積膨張率が110%～200%であることを特徴とする。
- 10 さらに、本発明は上記複合粒子を負極に使用する電池を充電する際に、設定電圧(E)に達するまでは、充電を一定の電流値(I)で充電し、前記設定電圧(E)に達した後、設定電圧(E)で定電圧充電すると共に、電流値(I)および定電圧充電領域の電流値を、正負極が対向する部分の電流密度として5mA/cm<sup>2</sup>以下にすることを特徴とする。
- 15 上記構成により、従来の課題を解決し、高エネルギー密度でかつサイクル寿命特性に優れた非水電解質二次電池とその電池の充電方法を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は本発明の円筒型電池の縦断面図、第2図は本発明の充電方法における充電電流および充電電圧の概略図である。
- 20

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の電池はリチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えたものである。

- 25 本発明で用いられる負極材料は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子を使用する。固相Aはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種と、前記構成元素を除いた周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一

種の元素との固溶体、または金属間化合物からなる。以下、上記負極材料を「複合粒子」と呼ぶ。負極材料として上記複合粒子を用いることで固相Bが固相Aの充放電で起きる膨張・収縮を抑える役割を担って充放電サイクル特性の優れた負極材料が得られる。

- 5 さらに、本発明においては、固相Aの含有リチウム量が、固相Aの構成元素であるスズ、ケイ素、亜鉛それぞれの理論的なリチウム含有限界量の40原子%～95原子%であるか、または複合粒子の含有リチウムが、複合粒子の理論的なリチウム含有限界量の50原子%～90原子%であるか、あるいは集電体を除く負極電極において、リチウムを電析させない範囲のリチウムを含有させた時の集電体を除く負極電極の体積膨張率が110%～200%であるように含有リチウム量を限定している。

- 更に、本発明は電池を充電する際に、設定電圧(E)に達するまでは、充電を一定の電流値(I)で充電する定電流充電領域と、前記設定電圧(E)に達した後、設定電圧(E)で定電圧充電する定電圧充電領域とを組み合わせる充電を行い、かつ、定電流充電領域および定電圧充電領域の充電電流値を、正負極が対向する部分の電流密度として5mA/cm<sup>2</sup>以下に規制することを特徴とする。

上記の構成により、本発明の電池は、高容量、かつ10～20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が改善されたものとなる。

- 20 本発明の負極材料で固相Aは高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは充放電サイクル特性の改善に寄与している。固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。

- すなわち、本発明で使用する負極材料は、高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む粒子を微細化が起こりにくい固溶体または金属間化合物で被覆したものである。被覆層の固溶体または金属間化合物が、電気化学的なリチウムの吸蔵・放出に伴って起こる核粒子の結晶構造変化すなわち大きな体積変化を拘束することができ、核粒子の微細化を抑制する。

次に、負極材料に用いる複合粒子の製造方法について述べる。

複合粒子の製造方法の一つとして、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成の溶融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法及び回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。固相線温度は仕込み組成から決まるものである。

- 5 溶融物の急冷凝固により、粒子の核として固相A粒子が析出し、その固相A粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相Bを析出させる。その後の熱処理により、各固相A、Bの均一性を高めることができる。また、上記熱処理をしない場合でも、本発明に適した複合粒子を得ることができる。また冷却方法は上記した以外でも十分に高速冷却可能な方法であれば用いることができる。
- 10 その他の製造方法としては、固相Aの粉末の表面に、固相Bを形成するのに必要な元素からなる付着層を形成させ、それを、固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。この熱処理により、固相A中の成分元素が付着層に拡散して、被覆層として固相Bが形成される。付着層の形成は、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。メカニカルアロイング法に
- 15 おいては熱処理をしなくても良い。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

負極用の導電材は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、

20 ク、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電材のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。

- 導電材の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が
- 25 好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また本発明の負極材料（複合粒子）はそれ自身電子伝導性を有するため、別途導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。この分複合粒子の添加量を増すことができる。

負極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテ



- トラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na<sup>+</sup>) イオン架橋体である。

負極用集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μmの

ものが用いられる。

正極活物質には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。

例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、  
 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}$   
5  $_y\text{O}_4$  (M=Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、  
Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも一種)、(ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ )があげられる。ここで、上記の $x$ 値は、充放電  
開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、  
バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム  
10 化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の  
正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して  
用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、  
 $1\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

正極用導電材は、用いる正極材料の充、放電電位において、化学変化を起こさ  
15 ない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、  
人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チ  
ャネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等  
のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボ  
ン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウ  
20 イスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体  
などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができ  
る。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。  
導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して $1\sim 50$ 重量%が好  
ましく、特に $1\sim 30$ 重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、 $2\sim 1$   
25  $5$ 重量%が特に好ましい。

正極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。上記  
の負極用結着剤が好適に使用されるがその中でも、より好ましい材料はPVDF、  
PTFEである。

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充、放電電位に

において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、上記の負極用集電体が好適に使用される。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

- 負極板と正極板に使用される電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、
- 5 分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して $0 \sim 30$ 重量%が好ましい。
- 10 負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。
- 電解液は、非水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) など
- 15 どの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC) などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシ
- 20 シエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキ
- 25 ソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これら溶媒は一種または二種以上を混合して

使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、  
5  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を  
10 挙げることができる。これらは上記非水溶媒に単独又は二種以上を組み合わせ  
て溶解して電解液として使用することができるが、特に  $\text{LiPF}_6$  を含ませることがより好ましい。

本発明における特に好ましい非水電解液は、ECとEMCを少なくとも含み、  
支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を含む電解液である。これら電解液を電池内に添加する  
量は、特に限定されない。正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要  
15 量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定さ  
れないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$  が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$  とすることがより好ましい。

また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質は、  
無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。

20 無機固体電解質には、 $\text{Li}$  の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知ら  
れている。中でも、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-X)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、  
硫化リン化合物などが有効に使用できる。

有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキ  
25 サイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビ  
ニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどや  
これらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効に使用できる。

さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解液に添加する  
ことも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、

環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

- セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、
- 5 絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が通過しない範囲
- 10 であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜厚に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

- また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。
- 15

20

以下、本発明の電池に用いられる材料について詳細に説明する。

本発明の電池に用いられる正極および負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活性物質や負極材料を主体とし、それに導電剤、結着剤等を加えた合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

- 25 (複合粒子の製造)

表1に本発明の実施例で用いた複合粒子の固相Aと固相Bの成分(単体元素、金属間化合物、固溶体)、仕込み時の元素比率、熔融温度、および固相線温度を示す。各元素の原料には市販の高純度試薬を使用した。

複合粒子を構成する各元素の粉体またはブロックを、表1に示す仕込み比率で

溶解槽に投入し、表1に示す熔融温度で溶解し、その熔融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を表1に示す固相線温度より10℃～50℃程度低い温度で不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することにより45μm以下の複合粒子を得た。これらの複合粒子は電子顕微鏡観察結果から固相A粒子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆されていることが確認できた。

以下、本発明の電池の構造について円筒型の電池を例として具体的な実施例により説明する。

(実施例1)

10 第1図は本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板5及び負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして、上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。

15 電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属の併用したものを用いることも可能である。

25 絶縁リング8は極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により

電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  などの炭酸塩などがあげられる。

- 5     キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

- 10   負極板 6 は、上記条件で合成された複合粒子 75 重量% に対し、炭素粉末 20 重量% と PVDF 5 重量% を混合し、これらを脱水 N-メチルピロリドンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

- 15   正極板 5 は、コバルト酸リチウム粉末 85 重量% に対し、炭素粉末 10 重量% と PVDF 5 重量% を混合し、これらを脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

電解液には EC と EMC の体積比 1 : 1 の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1.5 モル / l 溶解したものを使用した。

- 20   以上のようにして、表 1 に示す材料を負極に用いた電池を作製した。尚、作製した円筒型電池は直径 18 mm、高さ 65 mm である。

- 25   これらの電池を 100 mA の定電流で、まず複合粒子のリチウム含有理論容量の 100 原子%、95 原子%、90 原子%、50 原子%、30 原子%、20 原子% 分充電した後、100 mA の定電流で 2.0 V になるまで放電する充、放電サイクルを繰り返した。また充、放電は 20℃ の恒温槽の中で行った。なお、充、放電は 100 サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の比を容量維持率とした。またそのときの固相 A のリチウム含有理論容量比率、そしてそのときの集電体を除く負極電極の膨張率を表 2 に示す。

ここで、複合粒子に含有されたりチウム量のうち固相 A に占められるリチウム量は、X 線解析によりリチウム量と回折ピークシフトの関係の検量線によって求

めた。

表2において、固相AがSnの場合は、複合粒子のリチウム含有率が100～50%、または固相Aのリチウム含有率が100～40%の範囲では、初期放電容量は1600mAh以上であるが、複合粒子のリチウム含有率が30%、または固相Aのリチウム含有率が20%では、1100～1200mAhまで低下し、従来の黒鉛を使用した場合よりも低容量となる。

次に100サイクル目の放電容量は、複合粒子のリチウム含有率が95%以上または固相Aのリチウム含有率が98%以上では、容量維持率が91%以下となりおよそ1600mAh台付近まで低下してしまう。しかし、複合粒子のリチウム含有率が50～90%または固相Aのリチウム含有率が40～95%では、1000サイクル目の放電容量は、容量維持率が95%以上で、1700mAh以上を維持している。また、集電体を除く負極電極の膨張率は、複合粒子のリチウム含有率が90%以下またはそのときの固相Aのリチウム含有率が95%以下に於いては、200%以下の膨張率になっている。

15 固相AがSiの場合は、複合粒子のリチウム含有率が100～50%、または固相Aのリチウム含有率が100～40%の範囲では、初期放電容量は1700mAh以上であるが、複合粒子のリチウム含有率が30%、または固相Aのリチウム含有率が20%では、1200mAh台まで低下し、従来の黒鉛を使用した場合よりも低容量となった。

20 次に100サイクル目の放電容量は、複合粒子のリチウム含有率が95%以上または固相Aのリチウム含有率が98%以上では、容量維持率が91%以下となりおよそ1700mAh台付近まで低下してしまう。しかし、複合粒子のリチウム含有率が50～90%または固相Aのリチウム含有率が40～95%では、1000サイクル目の放電容量は、容量維持率が95%以上で、1800mAh以上を維持している。この時、集電体を除く負極電極の膨張率は、複合粒子のリチウム含有率が90%以下または固相Aのリチウム含有率が95%以下に於いては、200%以下の膨張率になっている。

また、固相AがZnの場合、複合粒子のリチウム含有率が100～50%、または固相Aのリチウム含有率が100～40%の範囲では、初期放電容量は18



00mAh以上であるが、複合粒子のリチウム含有率が30%、または固相Aのリチウム含有率が20%では、1200mAh台まで低下し、従来の黒鉛を使用した場合よりも低容量となる。

次に100サイクル目の放電容量は、複合粒子のリチウム含有率が95%以上  
5 または固相Aのリチウム含有率が98%以上では、容量維持率が91%以下となり  
りおよそ1600~1700mAh台付近まで低下してしまう。しかし、複合粒子  
のリチウム含有率が50~90%または固相Aのリチウム含有率が40~9  
5%では、100サイクル目の放電容量は、容量維持率が95%以上で、180  
0mAh以上を維持している。また、集電体を除く負極電極の膨張率を測定する  
10 と、複合粒子のリチウム含有率が90%以下またはそのときの固相Aのリチウム  
含有率が95%以下に於いては、200%以下の膨張率になっている。

上記、Sn、Si、Znに共通して、負極の膨張度合がサイクル特性差に現れているものと考えられる。

以上のように、固相Aの含有リチウム量が、固相Aの構成元素であるSn、  
15 Si、Znそれぞれの理論的なリチウム含有限界量の40原子%~95原子%で  
あるか、または複合粒子の理論的なリチウム含有限界量の50原子%~90原  
子%であるか、または集電体を除く負極の体積膨張率が110%~200%であ  
れば従来の黒鉛を負極材料として用いた電池より高容量であり、かつ100サイ  
クル目の容量維持率は95%以上とサイクル特性に優れていることがわかる。

20

#### (実施例2)

実施例1の電池を用いて本発明による充電を行った。以下、本発明の充電方法  
について詳しく述べる。

第2図に本発明の実施例の充電電流および充電電圧の概略図を示す。

25 本発明では、設定電圧(V)に達するまでは、充電を一定の電流値(I)で充  
電する定電流充電領域(CC)と、前記設定電圧(V)に達した後、設定電圧(E)  
で定電圧充電する定電圧充電領域(CV)とを組み合わせる充電を行う。充電の  
終止は定電圧領域で充電電流値が100mAに到達した時点と充電終了とした。  
充電電流値(I)は正負極の対向する面積あたりの電流密度で1、3、5、7m

$A/cm^2$ とし、設定電圧(V)を4.1Vとした。放電は100mAの定電流で行い放電終止電圧は2.0Vとした。また、充放電サイクル寿命試験は20℃の環境下で行った。

(比較例)

- 5 負極材料を鱗片状の人造黒鉛(平均粒子径 $25\mu m$ )とした以外は上記実施例と同様にして作成した電池を用い、対向する面積あたりの電流密度を $3mA/cm^2$ とした以外は実施例と同様にして試験を行った。

表3に電池の初期の放電容量と、300サイクル時点の放電容量および初期の放電容量に対する300サイクル時点の放電容量の比を容量維持率として示す。

- 10 表3から明らかなように、本発明の実施例の電池は、いずれも、負極材料に黒鉛を用いた比較例の電池よりも初期容量が高い。また、充放電サイクル寿命特性は充電時の電流密度を $5mA/cm^2$ 以下とすることで容量維持率が70%以上であり、比較例の電池よりも優れた特性を示した。

- 15 300サイクル時点の電池を分解し、正極、負極、セパレータ、電解液の状態を目視観察したところ、容量維持率が70%以下であった電池は負極表面およびセパレータに電解液の分解生成物と思われる物質が付着していた。この分解生成物が電極反応を阻害し、放電容量が低下したものと考えられる。分解生成物は、充電時の電流密度が高くなることによって負極電位が卑な方向に分極して、副反応である電解液の分解反応が起こり生成したものと考えられる。

- 20 以上のように、電池の負極材料として固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素のいずれかと、前記構成元素を除いた周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の  
25 元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、電池を充電する際に、設定電圧に達するまでは充電を一定の電流値で行い、設定電圧に達した後、定電圧充電を行い、かつ、定電流充電領域および定電圧充電領域の充電電流値を、正負極が対向する部分の電流密度を $5mA/cm^2$ 以下に規制することによって、高エネルギー密度でかつ充放電サイクル寿命特性に優れた電池の充電方法を提供

することができる。

なお、本実施の形態では充電時の電流密度の下限を  $1 \text{ mA/cm}^2$  としたが、これより小さい値でもかまわない。ただし、完全に充電するまでの時間が長くなる。従って、要求される充電時間に対して、 $5 \text{ mA/cm}^2$  の範囲内で電流値を  
5 設定すればよい。また、電池の設計面から電極面積を変えても良いことは明らかである。

なお本発明の負極材料を構成する元素は、固相AがSnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてFeおよびMo、12族元素としてZnおよびCd、13族元素としてIn、14族元素としてPbを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また負極材料構成元素の仕込み比率につい  
10 ては、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相（固相A）が主にSnを主体とした相で、もう一つ別の相（固相B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相AはSnのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、  
15 S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

さらに、負極材料を構成する元素は、固相AがSiの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCoおよびNi、12族元素としてZn、13族元素としてAl、14族元素としてSnを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同  
20 様な効果が得られた。

また固相AがZnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCuおよびV、12族元素としてCd、13族元素としてAl、14族元素としてGeを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、  
25 1相（固相A）が主にSi、Znを主体とした相で、もう一つ別の相（固相B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相Aは、Si、Znのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

さらに、本発明の電池の充電方法は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等広く適用できるが、特にこれらに限定されるわけではない。

5

#### 産業上の利用可能性

本発明にかかる非水電解質と負極用の複合粒子を使用した電池およびその充電方法は、従来の炭素材料等を負極材料としたものよりも高エネルギー密度電池の充放電サイクル寿命特性の向上に効果のあるものである。このため、本発明の電池およびその充電方法は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に適用することができ、産業上の効果大なるものである。

10

表 1

負極材料	固相A	固相B	溶融温度 (°C)	固相線温度 (°C)	仕込み比率 (原子%)
材料A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	770	204	Sn:Mg=50:50
材料B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1540	513	Sn:Fe=70:30
材料C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	1200	800	Sn:Mo=70:30
材料D	Sn	Zn, Sn固溶体	420	199	Sn:Zn=90:10
材料E	Sn	Cd, Sn固溶体	232	133	Sn:Cd=95:5
材料F	Sn	In, Sn固溶体	235	224	Sn:In=98:2
材料G	Sn	Sn, Pb固溶体	232	183	Sn:Pb=80:20
材料H	Si	Mg <sub>2</sub> Si	1415	946	Si:Mg=70:30
材料I	Si	CoSi <sub>2</sub>	1495	1259	Si:Co=85:15
材料J	Si	NiSi <sub>2</sub>	1415	993	Si:Ni=69:31
材料K	Si	Si, Zn固溶体	1415	420	Si:Zn=50:50
材料L	Si	Si, Al固溶体	1415	577	Si:Al=40:60
材料M	Si	Si, Sn固溶体	1415	232	Si:Sn=50:50
材料N	Zn	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	650	364	Zn:Mg=92.9:7.8
材料O	Zn	Zn, Cu固溶体	1085	425	Zn:Cu=97:3
材料P	Zn	VZn <sub>11</sub>	700	420	Zn:V=94:6
材料Q	Zn	Zn, Cd固溶体	420	266	Zn:Cd=50:50
材料R	Zn	Zn, Al固溶体	661	381	Zn:Al=90:10
材料S	Zn	Zn, Ge固溶体	938	394	Zn:Ge=97:3

表2

	負極材料	複合粒子の充電負荷 (%)	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	固相Aのリチウム含有率 (原子%)	負極の膨張率 (%)
1	材料 A	100	1872	1685	90	100	260
2		95	1820	1620	89	98	230
3		90	1802	1766	95	95	200
4		50	1755	1702	97	40	110
5		30	1205	1181	98	20	105
1	材料 B	100	1864	1659	89	100	260
2		95	1870	1664	89	98	230
3		90	1849	1757	95	95	200
4		50	1773	1720	97	40	110
5		30	1177	1154	98	20	105
1	材料 C	100	1847	1625	88	100	260
2		95	1834	1632	98	98	230
3		90	1825	1734	95	95	200
4		50	1800	1746	97	40	110
5		30	1167	1144	98	20	105
1	材料 D	100	1852	1706	90	100	260
2		95	1832	1636	89	98	230
3		90	1829	1737	95	95	200
4		50	1778	1725	97	40	110
5		30	1145	1123	98	20	105
1	材料 E	100	1875	1706	91	100	260
2		95	1874	1668	89	98	230
3		90	1861	1768	95	95	200
4		50	1813	1759	97	40	110
5		30	1201	1177	98	20	105
1	材料 F	100	1861	1694	91	100	260
2		95	1852	1649	89	98	230
3		90	1845	1752	95	95	200
4		50	1823	1769	97	40	110
5		30	1173	1150	98	20	105
1	材料 G	100	1871	1683	90	100	260
2		95	1848	1645	89	98	230
3		90	1833	1741	95	95	200
4		50	1774	1721	97	40	110
5		30	1154	1131	98	20	105

1	材料	100	1956	1760	90	100	260
2	H	95	1931	1718	89	98	230
3		90	1967	1869	95	95	200
4		50	1902	1845	97	40	110
5		30	1291	1266	98	20	105
1	材料	100	1940	1727	89	100	260
2	I	95	1924	1713	89	98	230
3		90	1911	1815	95	95	200
4		50	1877	1820	97	40	110
5		30	1259	1234	98	20	105
1	材料	100	1974	1796	91	100	260
2	J	95	1973	1755	89	98	230
3		90	1926	1829	95	95	200
4		50	1846	1790	97	40	110
5		30	1269	1244	98	20	105
1	材料	100	1969	1772	90	100	260
2	K	95	1944	1730	89	98	230
3		90	1918	1822	95	95	200
4		50	1878	1821	97	40	110
5		30	1269	1244	98	20	105
1	材料	100	1989	1750	88	100	260
2	L	95	1966	1749	89	98	230
3		90	1921	1824	95	95	200
4		50	1869	1812	97	40	110
5		30	1266	1241	98	20	105
1	材料	100	1981	1783	90	100	260
2	M	95	1949	1734	89	98	230
3		90	1902	1806	95	95	200
4		50	1882	1825	97	40	110
5		30	1245	1221	98	20	105
1	材料	100	1939	1764	91	100	260
2	N	95	1920	1708	89	98	230
3		90	1905	1809	95	95	200
4		50	1874	1717	97	40	110
5		30	1264	1239	98	20	105
1	材料	100	1945	1751	90	100	260
2	O	95	1922	1710	89	98	230
3		90	1911	1815	95	95	200
4		50	1885	1828	97	40	110
5		30	1234	1211	98	20	105

1	材料 P	100	1901	1692	89	100	260
2		95	1882	1674	89	98	230
3		90	1878	1802	96	95	200
4		50	1860	1805	97	40	110
5		30	1226	1202	98	20	105
1	材料 Q	100	1910	1719	90	100	260
2		95	1901	1708	89	98	230
3		90	1894	1800	95	95	200
4		50	1858	1803	97	40	110
5		30	1223	1199	98	20	105
1	材料 R	100	1949	1754	90	100	260
2		95	1922	1749	89	98	230
3		90	1894	1800	95	95	200
4		50	1860	1805	97	40	110
5		30	1216	1192	98	20	105
1	材料 S	100	1909	1697	89	100	260
2		95	1897	1689	89	98	230
3		90	1885	1809	95	95	200
4		50	1856	1801	97	40	110
5		30	1222	1198	98	20	105
	黒鉛	—	1510	1389	92		110



表 3

	負極 材料	電流密度 mA/cm <sup>2</sup>	初期放電容量 (mAh)	100サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
1	材料A	1	1870	1495	78
2		3	1868	1401	75
3		5	1860	1302	70
4		7	1859	1153	62
5	材料B	1	1864	1491	80
6		3	1862	1490	80
7		5	1859	1394	75
8		7	1855	1168	63
9	材料C	1	1847	1422	77
10		3	1842	1400	76
11		5	1838	1342	73
12		7	1830	1116	61
13	材料D	1	1852	1482	80
14		3	1849	1442	78
15		5	1846	1403	76
16		7	1841	1178	64
17	材料E	1	1876	1520	81
18		3	1873	1498	80
19		5	1869	1458	78
20		7	1862	1210	65
21	材料F	1	1863	1453	78
22		3	1861	1377	74
23		5	1861	1302	70
24		7	1859	1153	62
25	材料G	1	1871	1553	83
26		3	1868	1494	80
27		5	1866	1418	76
28		7	1864	1212	65
29	材料H	1	1956	1584	81
30		3	1955	1525	78
31		5	1951	1483	76
32		7	1948	1227	63
33	材料I	1	1940	1552	80
34		3	1938	1550	80
35		5	1936	1491	77
36		7	1930	1177	61
37	材料J	1	1974	1559	79

38		3	1 9 7 3	1 5 3 9	7 8
39		5	1 9 7 1	1 5 1 8	7 7
40		7	1 9 6 9	1 2 6 0	6 4
41	材料K	1	1 9 6 9	1 5 5 6	7 9
42		3	1 9 6 5	1 4 9 3	7 6
43		5	1 9 6 5	1 4 5 4	7 4
44		7	1 9 6 0	1 1 7 6	6 0
45	材料L	1	1 9 8 9	1 6 5 1	8 3
46		3	1 9 8 3	1 6 0 6	8 1
47		5	1 9 8 3	1 5 4 7	7 8
48		7	1 9 7 6	1 2 8 4	6 5
49	材料M	1	1 9 8 1	1 6 2 4	8 2
50		3	1 9 8 1	1 6 0 5	8 1
51		5	1 9 7 6	1 4 6 2	7 4
52		7	1 9 7 3	1 2 2 3	6 2
53	材料N	1	1 9 3 9	1 5 3 2	7 9
54		3	1 9 3 5	1 4 7 1	7 6
55		5	1 9 3 3	1 4 1 1	7 3
56		7	1 9 2 9	1 1 3 8	5 9
57	材料O	1	1 9 4 5	1 5 3 7	7 9
58		3	1 9 4 5	1 4 9 8	7 7
59		5	1 9 4 0	1 4 1 6	7 3
60		7	1 9 3 5	1 1 8 0	6 1
61	材料P	1	1 9 0 1	1 4 4 5	7 6
62		3	1 8 9 8	1 3 8 6	7 3
63		5	1 8 9 5	1 3 4 5	7 1
64		7	1 8 9 0	1 0 9 6	5 8
65	材料Q	1	1 9 2 0	1 5 3 6	8 0
66		3	1 9 1 8	1 4 9 6	7 8
67		5	1 9 1 5	1 4 1 7	7 4
68		7	1 9 0 9	1 2 4 1	6 5
69	材料R	1	1 9 4 9	1 5 7 9	8 1
70		3	1 9 4 8	1 5 3 9	7 9
71		5	1 9 4 6	1 4 2 1	7 3
72		7	1 9 4 1	1 1 6 5	6 0
73	材料S	1	1 9 0 7	1 4 6 8	7 7
74		3	1 9 0 3	1 4 0 8	7 4
75		5	1 9 0 1	1 3 5 0	7 1
76		7	1 8 9 9	1 0 8 2	5 7
	黒鉛	3	1 6 1 5	1 1 3 0	7 0

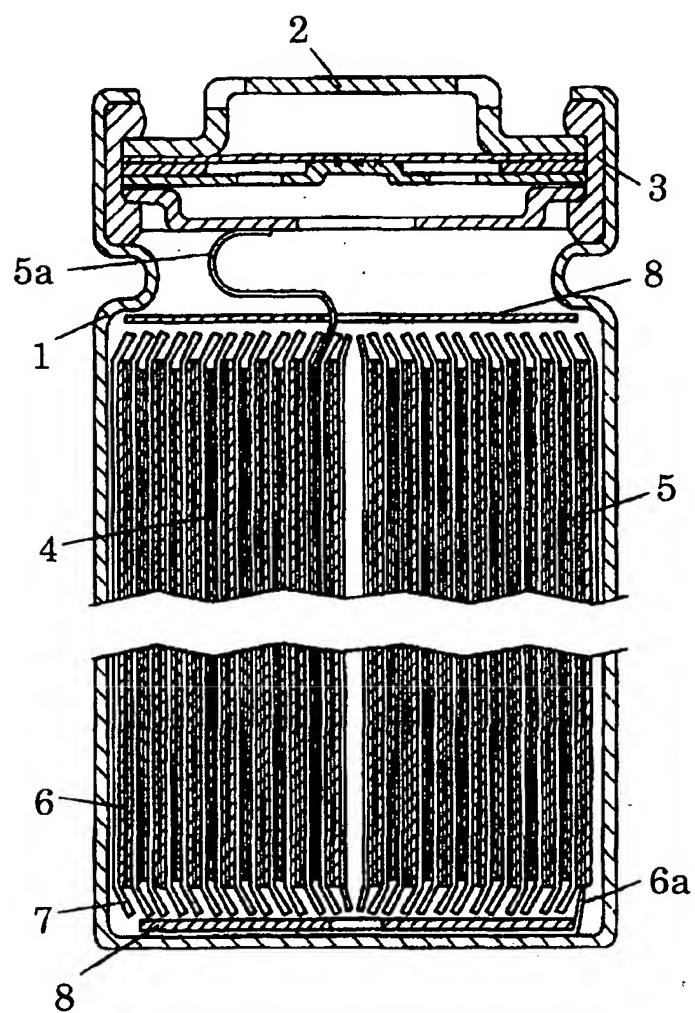
## 請 求 の 範 囲

1. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、前記核粒子の含有リチウム量が、その構成元素の理論的なリチウム含有有限量の40原子%～95原子%であることを特徴とする非水電解質二次電池。
2. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、前記複合粒子の含有リチウム量が、前記複合粒子の理論的なリチウム含有有限量の50原子%～90原子%であることを特徴とする非水電解質二次電池。
3. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、負極電極にリチウムを電析させない範囲でリチウムを含有させた時の集電体を除く前記負極電極の体積膨張率が110%～200%であることを特徴

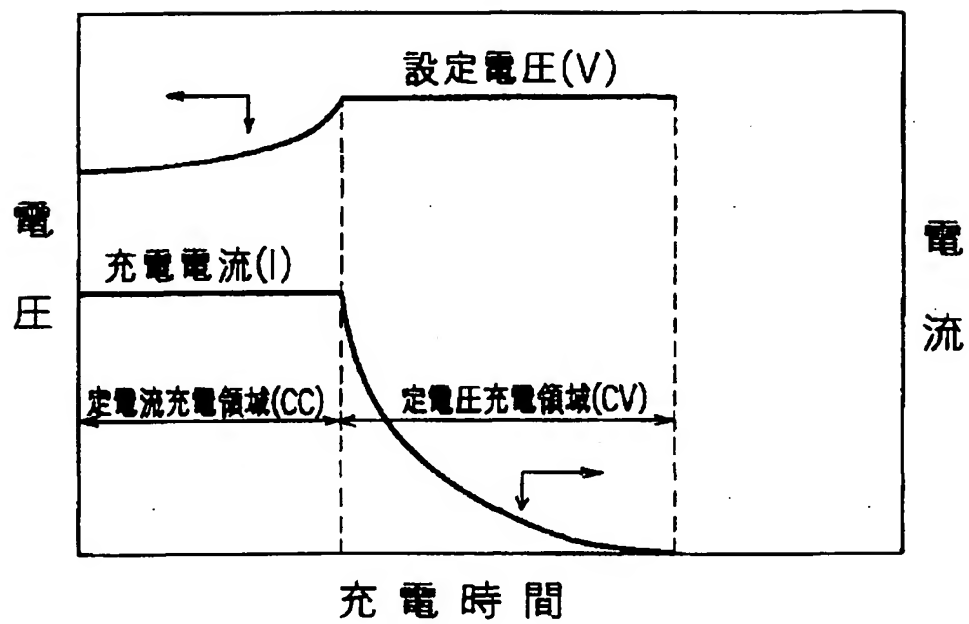
とする非水電解質二次電池。

4. 負極が、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含むことを特徴とする非水電解質二次電池の充電に際して、設定電圧に達するまでは、充電を一定の電流値で充電し、前記設定電圧に達した後、設定電圧で定電圧充電すると共に、前記一定の電流値および前記定電圧充電の電流値を、正負極が対向する部分の電流密度で  $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  以下にしたことを特徴とする非水電解質二次電池の充電方法。
- 5
- 10

## 第1図



第 2 図



## 図面の参照符号の一覧表

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5 a 正極リード
- 6 負極板
- 6 a 負極リード
- 7 固体電解質シート
- 8 絶縁リング